

10 Rekombinative Desorption von Wasserstoff auf Ru(001)

Im nachfolgenden Kapitel sollen die Ergebnisse zur fs-laserinduzierten H₂- und D₂-Bildung auf Ru(001) vorgestellt werden, wobei von einer mit Wasserstoff bzw. Deuterium gesättigten Ru(001)-Oberfläche ausgegangen wurde. Durch Messung der Flugzeitverteilung, der Zwei-Puls-Korrelation und des Isotopeneffekts der Reaktionsprodukte ist es möglich, den der Produktbildung zugrunde liegenden Anregungsmechanismus zu ermitteln. Die laserinduzierte Bildung von molekularem Wasserstoff zeigt, wie schon für die CO₂-Bildung demonstriert, die Möglichkeit der Femtochemie, an Metalloberflächen durch substratvermittelte Anregung thermisch nicht zugängliche Reaktionspfade zu eröffnen.

10.1 Einleitung

Die Oberflächenchemie von Wasserstoff auf Übergangsmetallen hat nicht nur wissenschaftliche, sondern auch praktische Bedeutung. So werden Prozesse, wie z.B. die Methanolbildung, Ammoniakbildung und Hydrierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch Übergangsmetalle katalysiert. Insbesondere hat sich gezeigt, daß Ruthenium Eisen als Katalysator bei der Ammoniaksynthese ersetzen kann [Ten91]. Obwohl diese Reaktionen in der Praxis bei hohen Temperaturen und relativ hohem Druck ablaufen, können Untersuchungen unter UHV-Bedingungen das Verständnis dieser Reaktionen erweitern. So konnte die Aktivierungsenergie der Reaktion $N_{ad} + 3 H_{ad} \rightarrow NH_{3,g}$ zu 93 kJ/mol bestimmt werden [Shi94], in guter Übereinstimmung mit dem Wert (101±4 kJ/mol), der mit Hilfe eines Mikroreaktors bei 2.1 bar erhalten wurde [Dah98].

Rekombinationsreaktionen an Metalloberflächen stellen gute Modellsysteme für Untersuchungen der ablaufenden Dynamik dar. So wurde z.B. die dissoziative Adsorption von Wasserstoff auf Metalloberflächen, die Umkehrreaktion zur rekombinativen Desorption, sowohl experimentell als auch theoretisch sehr detailliert untersucht. Die Dissoziation von H₂ auf Pd(100) konnte sowohl klassisch als auch quantendynamisch berechnet und ein mikroskopisches Verständnis des Dissoziationsvorgangs entwickelt werden [Gro98]. Die Methoden der Ultrakurzzeit-spektroskopie ermöglichen es, Elementarschritte von Oberflächenreaktionen auch

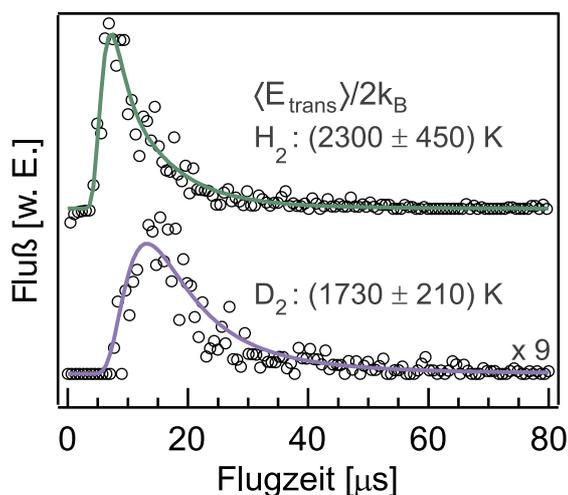


Abbildung 10.1: Flugzeitspektren von H_2 und D_2 nach Anregung mit 800 nm-130 fs-Laserpulsen, ausgehend von einer mit Wasserstoff gesättigten Ru(001)-Oberfläche bei 170 K. Das Verhältnis der Ausbeuten von H_2 und D_2 beträgt 9:1. Die mittleren Translationstemperaturen ergeben sich aus der Anpassung einer Verteilung an die Daten (durchgezogene Linien). Die H_2 -Daten wurden der besseren Übersicht wegen nach oben verschoben.

experimentell zugänglich zu machen. Die im Folgenden beschriebenen Ergebnisse zur H_2 - bzw. D_2 -Bildung stellen das erste Beispiel einer fs-laserinduzierten Rekombinationsreaktion an einer Metalloberfläche dar.

10.2 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

10.2.1 Flugzeitverteilung

Für die hier vorgestellten Messungen wurde von dem in Abschn. 3.4.5 beschriebenen Adsorbatsystem ausgegangen. Die Ru(001)-Oberfläche wurde bei 170 K mit Wasserstoff bzw. Deuterium gesättigt ($\theta_{\text{H}} \simeq 1 \text{ ML}$ bzw. $\theta_{\text{D}} \simeq 1 \text{ ML}$). Nach Anregung mit 800 nm-130 fs-Laserpulsen wurde die Ausbeute mit einem QMS-Massenspektrometer bestimmt, wobei die Reaktionsprodukte in Richtung der Oberflächennormalen detektiert wurden (vgl. Abschn. 3.2). Wie in Abb. 3.14 dargestellt ist, führt die thermische Aktivierung der Oberfläche bei Temperaturen von 200–500 K zur Bildung von H_2 bzw. D_2 . Eine Anregung mit fs-Laserpulsen führt zu den in Abb. 10.1 dargestellten Flugzeitverteilungen für H_2 und D_2 . Diese können durch mittlere Translationstemperaturen $E_{\text{trans}}/2k_B$ von $2300 \pm 450 \text{ K}$ bzw. $1730 \pm 210 \text{ K}$ beschrieben werden. Derartig hohe Translationstemperaturen würde man für Reaktionen erwarten, die einen ausgeprägten Sattelpunkt durchlaufen und thermodynamisch stabile Reaktionsprodukte bilden. Die Wasserstoffdesorption von einer Metalloberfläche weist hingegen neben der Tiefe des Ru–H-Wechselwirkungspotentials keine ausgeprägte Barriere auf. So wird bei der thermischen H_2 -Bildung die Ru–H-Schwingung durch Energieaustausch mit den Gitterphononen aktiviert. Mit zunehmender Temperatur erfolgt dabei der schrittweise Übergang in den nächsten Schwingungszustand des elektronischen Grundzustands (“ladder climbing”), bis genügend Energie für das Verlassen der Oberfläche übertragen worden ist. Auf der Grundlage eines solchen (phononischen)

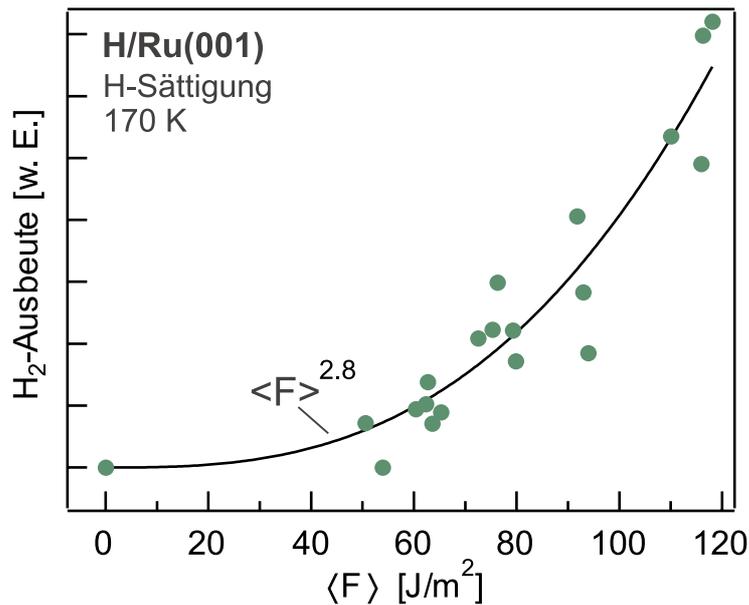


Abbildung 10.2: Fluenzabhängigkeit der H₂-Bildung von H/Ru(001) bei 170 K nach Anregung mit 800 nm-130 fs-Pulsen. Die Fluenzabhängigkeit kann durch ein Potenzgesetz mit $n=2.8$ beschrieben werden (durchgezogene Linie). Die Datenpunkte entsprechen dem Ergebnis einzelner Messungen.

Szenarios ist keine Überschußenergie in den Reaktionsprodukten zu erwarten. Andererseits ist bei der Anregung mit fs-Pulsen damit zu rechnen, daß die hohe Reaktionsgeschwindigkeit keine vollständige Gleichgewichtseinstellung zwischen Adsorbat und Oberfläche zuläßt, so daß die Produkte die Oberfläche unterkühlt verlassen (“dynamical cooling”) [Fun00]. Die hohen Translationstemperaturen der H₂- und D₂-Moleküle nach fs-Laseranregung deuten daher auf einen anderen Anregungsmechanismus hin.

10.2.2 Fluenzabhängigkeit und Zwei-Puls-Korrelation

Die Abhängigkeit der H₂-Ausbeute von der absorbierten, über die Ausbeute gewichteten, Laserfluenz ist in Abb. 10.2 gezeigt. Als durchgezogene Linie ist das Potenzgesetz, nach dem die Wichtung der Fluenz durchgeführt wurde, dargestellt (vgl. Abschn. 3.2.3). Für H₂ ergibt sich ein Exponent von $n=2.8$, für die Fluenzabhängigkeit von D₂ wird $n=3.2$ erhalten.¹ Das Verhältnis zwischen H₂- und D₂-Ausbeute zeigt demnach innerhalb des untersuchten Bereichs eine schwache Abhängigkeit von der Fluenz zugunsten der D₂-Bildung.

¹Berücksichtigt man Fluenzwerte bis $\langle F \rangle = 180$ J/m² (H₂) bzw. $\langle F \rangle = 210$ J/m² (D₂), erhält man Exponenten von $n=1.6$ bzw. 2.4. Diese Abnahme deutet möglicherweise auf einen stärkeren Beitrag nichtthermalisierter Elektronen im Sinne eines DIET-Prozesses hin (vgl. Abschn. 9.2.5).

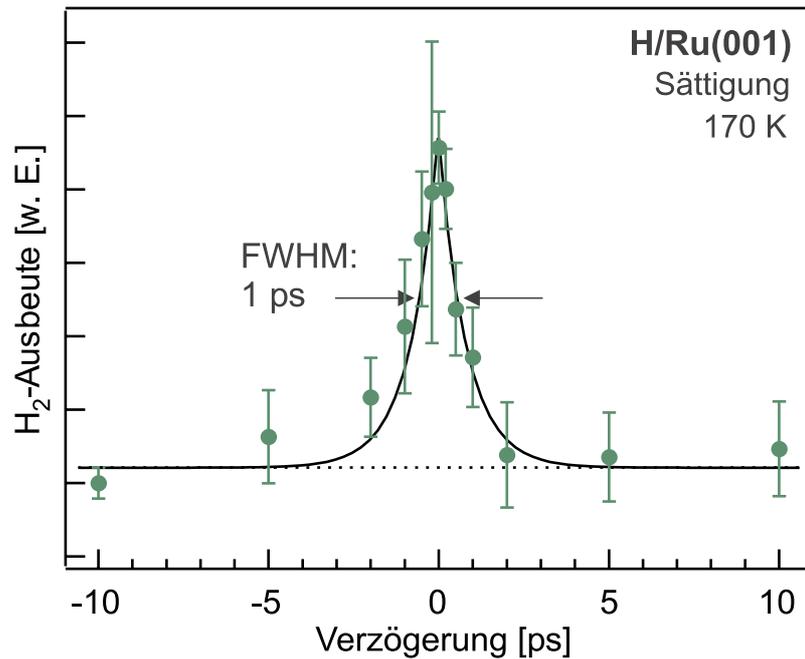


Abbildung 10.3: Zwei-Puls-Korrelation der H₂-Bildung nach Absorption von 800 nm-130 fs-Pulsen einer max. Fluenz von $\langle F \rangle \approx 150 \text{ J/m}^2$, ausgehend von einer mit Wasserstoff gesättigten Ru(001)-Oberfläche bei 170 K. Die Ausbeute, die sich als Summe der Einzelpulse ergibt, ist gestrichelt dargestellt. Die Halbwertsbreite beträgt 1 ps (FWHM) und deutet auf einen elektronischen Anregungsmechanismus hin (siehe Text).

Die Zwei-Puls-Korrelationsmessungen für die H₂- und D₂-Bildung wurden mit Hilfe des in Abb. 3.6 dargestellten Aufbaus durchgeführt. Die max. absorbierte Laserfluenz betrug $\langle F \rangle \approx 150 \text{ J/m}^2$, das Verhältnis der Pulsenergien 52:48. Abbildung 10.3 zeigt das Ergebnis der H₂-Messung zusammen mit der Anpassung einer exponentiellen Zerfallsfunktion. Die Zwei-Puls-Korrelation für H₂ zeigt einen ultraschnellen Verlauf mit einer vollen Halbwertsbreite von 1 ps; im Falle der D₂-Bildung erhält man 1.1 ps (FWHM). In Abb. 10.4 sind die experimentellen Ergebnisse für die Fluenzabhängigkeit und Zwei-Puls-Korrelation mit den Ergebnissen, die im Rahmen des elektronischen Reibungsmodells erhalten wurden, zusammengefasst. Die H₂-Daten lassen sich am besten mit einer Aktivierungsenergie von $E_a = 1.6 \text{ eV}$ und einer Ankopplungszeit an die Elektronen von $\tau_{\text{el,H}} = 160 \text{ fs}$ beschreiben. Innerhalb des elektronischen Reibungsmodells erwartet man auf Grund der Massenabhängigkeit des Kopplungsparameters ($\tau_{\text{el}} \propto M$) für die D₂-Bildung einen Wert von $\tau_{\text{el,D}} = 2\tau_{\text{el,H}} = 320 \text{ fs}$ (vgl. Abschn. 2.2.2). Verwendet man neben diesem Parameter eine Aktivierungsenergie von 1.6 eV, die aus der optimalen Beschreibung der H₂-Daten erhalten wurde (siehe oben), lassen sich auch die D₂-Daten gut simulieren. Es ergibt sich also eine im Sinne des elektronischen Reibungsmodells konsistente Beschreibung der experimentellen Ergebnisse.

Die Verwendung derselben Energiebarriere für die H₂- und D₂-Bildung beruht

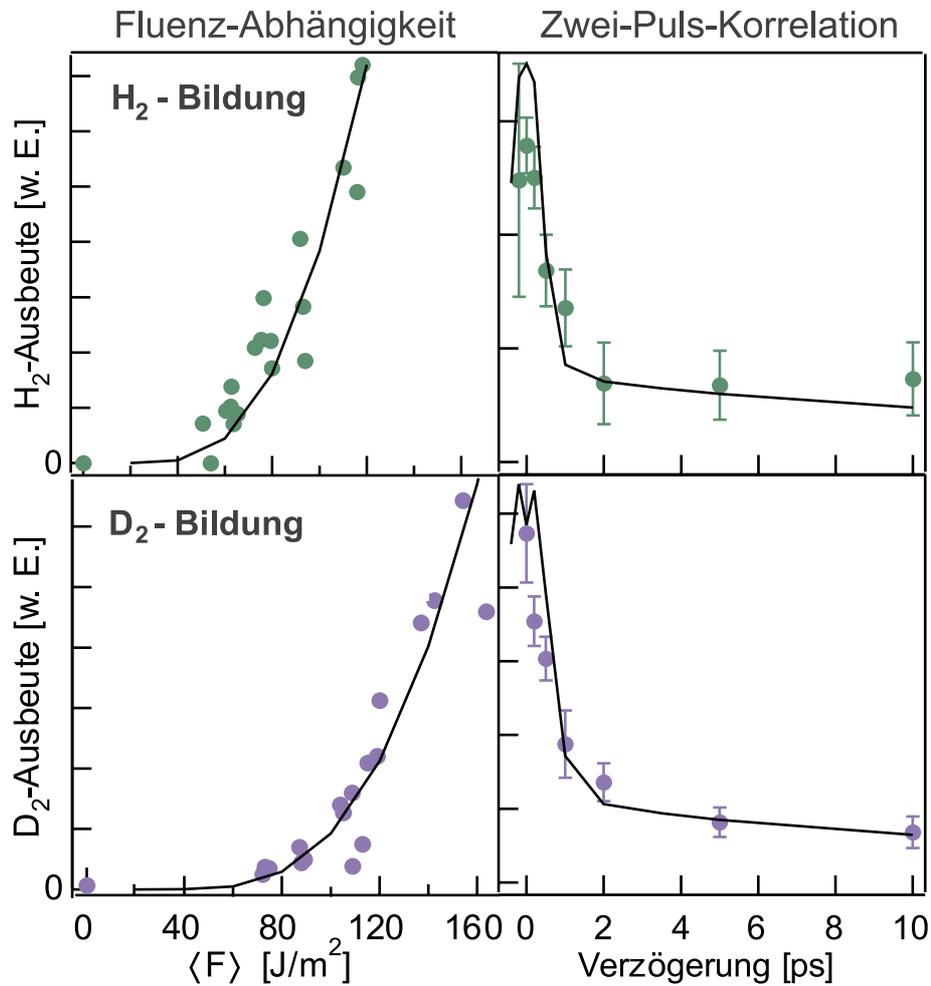


Abbildung 10.4: Experimentelle Daten und Ergebnisse (durchgezogene Linien), die im Rahmen des elektronischen Reibungsmodells für die Fluenzabhängigkeit und Zwei-Puls-Korrelation von H_2 (oben) und D_2 (unten) erhalten wurden. Modellparameter für die H_2 -Bildung: Optimale Anpassung bei $E_a=1.6$ eV, $\tau_{\text{el,H}}=160$ fs. Modellparameter für die D_2 -Bildung: $E_a=1.6$ eV, $\tau_{\text{el,D}}=320$ fs. Die Massenabhängigkeit der Ankopplungszeit wird über $\tau_{\text{el,D}}=2\tau_{\text{el,H}}$ berücksichtigt. Die Beschreibung der H_2 - und D_2 -Daten ist also innerhalb des elektronischen Reibungsmodells konsistent (siehe Text).

auf der Annahme, daß “chemisch äquivalente” Spezies, d.h. Spezies, die eine äquivalente Elektronenkonfiguration besitzen, mittels derselben Potentialflächen beschrieben werden können.² Die Massenabhängigkeit von $\tau_{el}=1/\eta_{el}$ läßt sich in Analogie zur Brownschen Bewegung über den Effekt einer fluktuierenden Kraft, die vom Bad „heißer“ Elektronen auf die träge Masse des Adsorbats ausgeübt wird, erklären (vgl. Abschn. 2.2.2).

Der Austausch des Wasserstoffisotops sollte nach Gl. 2.14 auch einen Effekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. die Ausbeute haben. Vergleicht man die experimentelle Ausbeute an H₂ mit der von D₂, erhält man einen Isotopeneffekt von $Y(H_2)/Y(D_2)=9\pm 1$. Das elektronische Reibungsmodell ($E_a=1.6$ eV, $\tau_{el,H}=160$ fs) liefert einen Isotopeneffekt von 8.7, welcher mit dem experimentellen Ergebnis in Einklang steht.

Geht man von einer 50/50-Mischung aus H und D aus,³ ergibt sich ein Ausbeuteverhältnis von $Y(H_2)/Y(HD)/Y(D_2)=(9.4\pm 1):(5.9\pm 1):1$.⁴ Für eine statistische Verteilung von H und D auf der Oberfläche würde man eine doppelt so große HD- wie D₂-Stoßrate erwarten. Des Weiteren wäre die Reaktionswahrscheinlichkeit für die Reaktion von H mit D gegenüber der der H₂-Bildung um den Faktor $\sqrt{9}=3$ verringert, wenn man von zwei aktivierten Wasserstoffspezies ausgeht. Man würde also ein Ausbeuteverhältnis von $Y(HD)/Y(D_2)=3\times 2=6$ in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis erwarten.

Die Simulation der H₂-Daten liefert eine Aktivierungsenergie von $E_a=1.6$ eV. Im Rahmen des elektronischen Reibungsmodells beruht die Aktivierung des Adsorbats auf dem Energieaustausch zwischen „heißen“ Substratelektronen und dem Affinitätsniveau des Adsorbats. Ausgehend von H/Ru(001) würde man bei der Bildung von H₂ die transiente Besetzung eines antibindenden Zustandes der H–Ru-Bindung erwarten, da diese im Zuge der Reaktion gebrochen wird. Die H₂-Bildung wird in diesem Bild im Wesentlichen auf die Aktivierung einer H–Ru-Bindung⁵ und die anschließende Reaktion mit einem zweiten (möglicherweise ebenfalls aktiviertem) H-Atom zurückgeführt. Ein Vergleich mit der H-Bindungsenergie⁶ von 2.5 eV bei $\theta_H=1$ ML weist darauf hin, daß die H–Ru-Bindung in einem solchen Szenario erheblich angeregt werden müßte.

10.2.3 Abhängigkeit von der Bedeckung

In Abb. 10.5 ist die H₂-Ausbeute nach Anregung mit 800 nm-130 fs-Pulsen ($\langle F \rangle \approx 100$ J/m²) in Abhängigkeit von der H-Bedeckung bei 170 K dargestellt.

²Diese Annahme wird selbst für H₂/D₂ sehr gut erfüllt [Ber80].

³vgl. Abschn. 3.4.5 hinsichtlich der Präparation der Mischbedeckung

⁴Dabei wurde die Ionisationswahrscheinlichkeit von HD durch lineare Interpolation zwischen der von H₂ und D₂ ermittelt (vgl. Abschn. 3.2.3).

⁵z.B. durch Bewegung von einem dreifach koordinierten zu einem verbrückten Adsorptionsplatz

⁶bezogen auf die Bildung von H_g

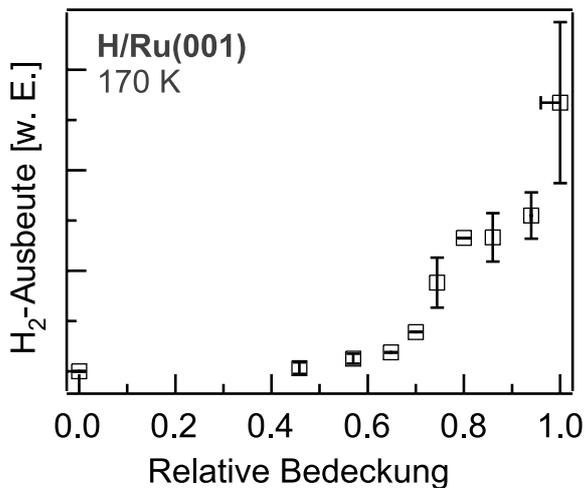


Abbildung 10.5: Ausbeute an H₂ nach Anregung mit 800 nm-130 fs-Pulsen in Abhängigkeit von der H-Bedeckung bei 170 K. Die Bedeckungen wurden über eine TDS-Analyse ermittelt und beziehen sich auf die H-Sättigungsbedeckung ($\theta_{\text{H}} \simeq 1$ ML) bei 170 K.

Die Bedeckungen wurden durch TDS-Analyse ermittelt und beziehen sich auf eine H-Sättigungsbedeckung ($\theta_{\text{H}} \simeq 1$ ML) bei 170 K. Oberhalb einer relativen Bedeckung von 0.5 setzt die H₂-Bildung ein, oberhalb von 0.6 nimmt sie signifikant zu. So führt die Erhöhung der relativen H-Bedeckung von 0.65 auf 0.75 zu einer Verdopplung, die Erhöhung von 0.75 auf 1 zu einer Verdreifachung der Ausbeute an H₂. Dieses Verhalten könnte z.B. auf folgende Ursachen zurückgeführt werden:

- (1) Eine Abhängigkeit der Reaktionsausbeute von der Anzahl nächster Nachbarn.
- (2) Eine Bedeckungsabhängigkeit der Aktivierungsenergie für die H₂-Bildung.

Für die thermische H₂-Bildung wurde bei Zunahme der Bedeckung von $\theta = 0.5$ ML bis zur Sättigung eine Abnahme der Desorptionsenergie um 14 kJ/mol erhalten. Diese Abnahme wird auf repulsive Wechselwirkungen innerhalb der Adsorbatschicht zurückgeführt. Möglicherweise wird durch Wechselwirkungen dieser Art auch die Lage des H-Affinitätsniveaus, welches für die H-Aktivierung relevant ist, beeinflusst. Andererseits führt eine Verringerung der Bedeckung von $\theta_{\text{H}} = 1$ ML auf $\theta_{\text{H}} = 0.75$ ML zu einer 1.33 mal kleineren Anzahl nächster Nachbarn, wenn man annimmt, daß die Aktivierung nur eines H-Atoms für die H₂-Bildung ausreicht. Für die Bildung von H₂ über zwei aktivierte H-Atome verringert sich die Anzahl um 1.77. Ein solcher Faktor könnte die experimentellen Ergebnisse zumindest im Rahmen der Meßgenauigkeit beschreiben (vgl. Abb. 10.5).

10.3 Zusammenfassung und Ausblick

Die Ergebnisse der Zwei-Puls-Korrelationsmessungen und Isotopenexperimente führen zu dem Schluß, daß die fs-laserinduzierte H₂- bzw. D₂-Bildung durch einen elektronenvermittelten Anregungsmechanismus ausgelöst wird. Eine Beschreibung im Rahmen des Reibungsmodells ermöglicht es, die Kopplungszeiten ($\tau_{\text{el,H}} = 160$ fs, $\tau_{\text{el,D}} = 320$ fs) und die Aktivierungsenergie ($E_{\text{a}} = 1.6$ eV) für die Aktivierung von Wasserstoff bzw. Deuterium zu bestimmen. Es wird angenommen,

daß die H-Aktivierung auf der transienten Besetzung eines antibindenden Orbitals der H–Ru-Bindung etwa 1.6 eV oberhalb des Fermi-Niveaus beruht, welche zu einer Bewegung der H-Atome von dreifach-kordinierten zu verbrückten Adsorptionsplätzen führt. Die Bedeckungsabhängigkeit der Reaktionsausbeute deutet auf eine bevorzugte Reaktion zwischen nächsten Nachbarn hin. Möglicherweise wird die Ausbeute aber auch durch laterale Wechselwirkungen zwischen den H-Atomen beeinflusst. Isotopenexperimente, bei denen die H-Bedeckung in einem Überschuß von D variiert und die H₂-Ausbeute als Funktion der Bedeckung gemessen wird, sollten es ermöglichen, den Anteil von Rekombinationen zwischen nächsten Nachbarn an der Gesamtausbeute abzuschätzen.

10.4 Vergleich der fs-laserinduzierten H- und O-Aktivierung

Ein Vergleich der durch Anpassung an die H₂- bzw. CO₂-Daten erhaltenen Kopplungszeiten von $\tau_{\text{el,H}}=160$ fs bzw. $\tau_{\text{el,O}}=500$ fs zeigt, daß die H-Aktivierung etwa dreimal so schnell erfolgt wie die Aktivierung des Sauerstoffs. Um die erhaltenen Kopplungszeiten einschätzen zu können, sollte allerdings ein Vergleich mit der typischen Periodendauer der Schwingungsmoden, welche die Reaktionskoordinate teilweise bzw. vollständig beschreiben, erfolgen. Im Falle der CO₂-Bildung wurde sowohl experimentell als auch theoretisch gezeigt, daß dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die Aktivierung der starken Ru–O-Bindung zugrunde liegt. DFT-Rechnungen führen die Aktivierung auf die Bewegung des Sauerstoffs von dreifach koordinierten zu verbrückten Adsorptionsplätzen zurück (vgl. Abschn. 9.2.6). Diese Bewegung wird im Wesentlichen durch eine frustrierte Translation von Sauerstoff parallel zur Oberfläche beschrieben. Bei $\theta_{\text{O}}=0.5$ ML wurde mittels EELS (“Electron Energy Loss Spectroscopy”) eine Translationsmode (senkrecht zur Reihe der O-Atome) bei 421 cm⁻¹ entsprechend einer Periodendauer von 79 fs gefunden [He97, Kos97].

Führt man die H-Aktivierung bei der H₂-Bildung auf ein ähnliches Szenario zurück, kann in Analogie zur O-Aktivierung die frustrierte Translation von H parallel zur Oberfläche herangezogen werden. Mittels EELS wurden unter Sättigungsbedingungen zwei Moden bei 725 cm⁻¹ und 821 cm⁻¹ entsprechend Periodendauern von 46 fs bzw. 41 fs gefunden [Shi94]. Diese Periodendauern ($T_{\text{H}}\simeq 40$ fs, $T_{\text{O}}=79$ fs) entsprechen im Falle der H-Aktivierung $\sim 1/4$ der Kopplungszeit, im Falle der O-Aktivierung $\sim 1/6$ der Kopplungszeit. Die Schwingungsanregung des Adsorbats erfolgt also auf der Zeitskala des Energieaustauschs zwischen Adsorbat und Substrat. Der Vergleich mit der typischen Lebensdauer elektronisch angeregter Spezies an Metalloberflächen (1–10 fs) deutet zudem darauf hin, daß sowohl die H₂- als auch die CO₂-Bildung durch eine Schwingungsanregung innerhalb des elektronischen Grundzustandes des Ru–H- bzw. Ru–O-

Potentials initiiert wird.